

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

(11) Publication number : **60-253112**

(43) Date of publication of application : **13.12.1985**

(51) Int.Cl. **H01B 13/00**
C08J 7/06
C23C 18/08 //
B32B 9/00
C09C 3/06
C09D 7/12
H01B 5/14 A

(21) Application number : **59-108611**

(71) Applicant : **SHOKUBAIKASEI KOGYO**

(22) Date of filing : **30.05.1984**

(72) Inventor : **SATO GORO**

KOMATSU MICHIO

KOYANAGI TSUGUO

TANAKA HIROKAZU

(54) The manufacturing process of the plate-like conductivity material of optical permeability

Claim 1

The acidic solution which sulfate of tin or indium or the chloride, and sulfate or the chloride of DOPANTO metal dissolved By adding ammonia or organic amine, while being gradually dropped at the acid dispersion liquid of a detailed plate-like substance by a light transmittance state, and adjusting pH of the mixed-solution in the range of 0.5?5.5 By hydrolyzing at least two sorts of above mentioned sulfate or the above mentioned chloride After dissociating from carrier fluid, washing the plate-like substance which covered the surface of the above-mentioned plate-like substance with metal hydroxide, and was covered with metal hydroxide and drying this plate-like substance on mild conditions subsequently, it is oxidizing atmosphere when tin is used for a main metal. It is a manufacturing process of the plate-like conductivity material of the light transmittance state which consists of calcinating in inactive gas atmosphere when indium is used for a main metal.

④公開特許公報 (A) 昭60-253112

④Int.Cl.⁴

H 01 B	13/00
C 08 J	7/06
C 23 C	18/06
// B 32 B	9/00
C 09 C	3/06
C 09 D	7/12
H 01 B	5/14

識別記号

厅内整理番号

④公開 昭和60年(1985)12月13日

A-7227-5E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

④発明の名称 光透過性の平板状導電性素材の製造法

④特願 昭59-108611

④出願 昭59(1984)5月30日

④発明者	佐藤謙郎	北九州市若松区大字頓田2530
④発明者	小松通郎	福岡県遠賀郡遠賀町別府字木垂4031-1
④発明者	小柳聰雄	北九州市八幡西区春日台1-14-12
④発明者	田中博和	北九州市八幡西区本城3506-3 大庭ハイツ院地302号
④出願人	触媒化成工業株式会社	東京都千代田区大手町2丁目6番2号
④代理人	弁理士 月村茂	外1名

明細書

1. 発明の名称

光透過性の平板状導電性素材の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 鋼又はインジウムの硫酸塩又は塩化物と、ドーパント金属の硫酸塩又は塩化物が溶解した酸性溶液を、光透過性で微細な平板状物質の酸性分散液に徐々に滴下すると共にアンモニア又は有機アミンを加え、混合液のpHを0.5~3.6の範囲に調節することにより、前記した少なくとも2種の硫酸塩又は塩化物を加水分解することにより、前記の平板状物質の表面を金属水酸化物で被覆し、金属水酸化物で被覆された平板状物質を分散液から分離して洗浄し、次いでこの平板状物質を温和な条件で乾燥した後、主たる金属に錫を用いた場合は酸化錫気で、主たる金属にインジウムを用いた場合は不活性ガス気圧気で焼成することからなる光透過性の平板状導電性素材の製造法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は光透過性で導電性を有する微細な平板状物質の製造法に関し、さらに詳しくは透明な合成樹脂フィルムないしは樹脂に配合してそのフィルムないしは造膜に良好な導電性を付与することができ、しかもフィルムないしは造膜自体の透明性を実質的に損うことのない微細な平板状素材の製造法に係る。

無機粉末の表面に導電処理を施して導電性粉末を製造する方法は公知であつて、例えば特開昭56-114215号~114216号の各公報には、通電感熱紙や静電記録紙などの導電層に用いる素材を得る目的で、酸化チタンなどの金属酸化物粉末を加熱水中に分散させ、これに塩化錫のアルコール溶液又は塩化錫と塩化アンチモンのアルコール溶液を添加することにより、金属酸化物粉末の表面に塩化錫又は少量のアンチモンを含有する塩化錫からなる被覆層を形成させて導電性粉末を製造する方法が教示されている。しかしながら、上記の方法で得られる導電

性粉末は、その粒が白色の金属酸化物であるため不透明であつて、これを透明な合成樹脂などに配合した場合には、フィルムの透明性を維持できない欠点がある。一方、透明でしかも導電性を有する粉末としては、酸化錫にアンチモンをドープさせたものが知られている。しかし、この粉末は平均粒径が0.1μmと極めて微細であるため、樹脂に均一分散することが難しいばかりでなく、樹脂への分散に際しミクロガイドに空気を抱き込んで分散するため、樹脂の透明性を低下させる不都合がある。

本発明は光透過性を有する比較的微細な平板状物質の表面に導電性被覆を施すことによつて、合成樹脂や塗料への均一分散が容易であるうえ、フィルムや塗膜の透明性を実質的に損うことがなく、しかもこれらに良好な導電性を付与できる素材を製造せんとするものである。

すなわち、本発明は光透過性で導電性を有する平板状素材の製造方法を提供するものであつて、その方法は錫又はインジウムの硫酸塩又は

特開昭60-253112(2)

塩化物と、ドーパント金属の硫酸塩又は塩化物が溶解した酸性溶液を、光透過性で微細な平板状物質の酸性分散液に徐々に滴下すると共にアンモニア又は有機アミンを加え、混合液のpHを0.5~5.5の範囲に調節することにより、前記した少なくとも2種の硫酸塩又は塩化物を加水分解することにより、前記の平板状物質の表面を金属水酸化物で被覆し、金属水酸化物で被覆された平板状物質を分散媒から分離して洗浄し、次いでこの平板状物質を温和な条件で乾燥した後、主たる金属に錫を用いた場合は酸化性雰囲気で、主たる金属にインジウムを用いた場合は不活性ガス雰囲気で焼成することからなる。

本発明に於て、錫又はインジウムの硫酸塩又は塩化物とドーパント金属の硫酸塩又は塩化物を溶解した酸性溶液(以下、(i)液といいう)は、酸硫酸に所望金属の硫酸塩を溶解するか、硫酸に所望金属の塩化物を溶解する方法で調製される。ドーパント金属としてはアンチモン、チル、インジウム、錫の1種もしくは2種以上

が使用可能であるが、主たる金属にインジウムを使用した場合は、ドーパント金属としてインジウムを使用することなく、また主たる金属に錫を用いた場合はドーパント金属として錫を使用することはない。

本発明の方法によつて平板状物質の表面に形成される導電性被覆は、一般に

- (i) 0.1~3.0wt%のアンチモンがドープした酸化錫。
- (ii) 0.1~1.5wt%のアンチモンと0.01~5wt%のチルがドープした酸化錫。
- (iii) 0.1~2.0wt%の錫がドープした酸化インジウム。

のいずれかで構成される。従つて(i)液を調製するに際しては、(i)~(ii)で示される酸化物が得られるような量で、主たる金属とドーパント金属の各化合物を酸硫酸又は濃硫酸に溶解させ、金属化合物濃度を1~6.0wt%、好ましくは1.0~3.0wt%の範囲に調整することを可とする。一方、光透過性で微細な平板状物質の酸性分

散液(以下、(ii)液といいう)は、希硫酸又は希塩酸に光透過性で微細な平板状物質を分散させると、水に光透過性の微細な平板状物質を分散させた後、硫酸又は塩酸を添加することで調製される。ここで「微細な平板状物質」とは長径が1~100μmの範囲にあり、長径対幅の比が1~30の範囲で、短径対厚さの比が2以上であるものを言う。この種の平板状物質は一般に1~50μm/sの比表面積を有している。念のため付言すれば、平板状物質の寸法は、本発明に係る素材の用途に応じて適宜選択することを可とし、例えば本発明の素材を塗料に配合して塗膜の厚さを1.0μ以下とする場合には、平板状物質の厚さを1μ以下、好ましくは0.5μ以下とし、長径を1~50μ好ましくは30μ以下とするのが適当であり、厚さ1.0μ以上とする場合には、厚さ1.0μ以下、長径1~100μ、好ましくは20~70μの平板状物質を使用することが好ましい。また、本発明の素材をプラスチックに配合してフィルムとする場合に

は、そのフィルムの膜厚が10μ以下であれば、平板状物質の厚さを1μ以下、長径を10μ以下、望ましくは0.5~1.0μとし、膜厚が10μ以上であれば、平板状物質の厚さをフィルム膜厚の1/10以下とすべきである。

上記した微細な平板状物質はまた、それ自身光透過性でなければならない。ここで「光透過性の平板状物質」とは、平板状物質1.0wt%、流動パラフィン(日本葉局方)9.0wt%の混合物を、濾膜の厚さ6.0μで厚さ3mmの石英ガラスに塗布した場合に於て、波長600nmの光の透過率が60%以上であるような平板状物質を言う。本発明の平板状物質は光透過性である限り、その材質を問わない。しかし、その屈折率は1.5~2.5の範囲にあることが好ましい。従つて、本発明で使用可能な平板状物質の具体例としては、雲母(白雲母、精雲母など)、カオリナイト、ガラス片などを例示することができます。

(4)液に於ける平板状物質の濃度は、一般に分

類に応じて加水分解時のpH条件を0.5~5.5の範囲で選択することが好ましい。ちなみに、本発明者らが得た知見によれば、(4)液中の主たる金属の化合物が錫の硫酸塩又は塩化物である場合は、加水分解時の最適pH条件が1~3.5の範囲にあり、インジウムの硫酸塩又は塩化物である場合は、最適pH条件が4~5.5の範囲にある。なお、加水分解時の温度は20~80°Cの範囲で任意に選択することができるが、加水分解速度を考慮すると、反応温度は40~80°Cであることが好ましく、特に塩化物を加水分解するに際しては40~60°Cの温度を、硫酸塩を加水分解するに際しては60~80°Cの温度を採用するのが実用的である。

加水分解で生成される金属水酸化物を平板状物質の表面に均一に析出させたためには、(4)液に対する(4)液の滴下速度も重要なである。滴下速度が速すぎると、金属水酸化物の結晶核が(4)液中に多段発生し、均一で緻密な金属水酸化物の被膜層を、平板状物質上に形成できないからで

特開昭60-253112(3)

散媒100重量部当たり0.4~2.0重量部の範囲に調整され、当該分散液のpHは通常0.5~5.5の範囲に調整される。

本発明の方法によれば、(4)液に前述した(4)液を徐々に滴下すると共に、アンモニア又は有機アミンを添加して混合液のpHを0.5~5.5の範囲内に調節し、これによつて(4)液中の金属化合物、すなわち、主たる金属の硫酸塩又は塩化物と、ドーパント金属の硫酸塩又は塩化物が加水分解される。既述した通り、(4)液は、金属化合物が硫酸塩である場合には硫酸酸を使用し、塩化物である場合には硫酸酸を使用して調製される。従つて、(4)液に滴下される(4)液が、濃硫酸で調製されている場合には、(4)液は硫酸酸性であることを可とし、濃塩酸で調製されている場合には、塩酸酸性であることを可とする。

本発明の方法では上記の加水分解反応で生成される金属水酸化物を、平板状物質の表面上に均一に析出させることが好ましい。そしてこれを実現するためには、(4)液中の金属化合物の種

ある。従つて、本発明では徐々に(4)液を(4)液に滴下することを要件とするが、本発明者らが行なつた実験結果によれば、(4)液中に分散している平板状物質の全表面積を $X\text{m}^2$ とし、加水分解反応で1時間当たり生成される金属水酸化物の量を $Y\text{g}$ とした場合、(4)液に対する(4)液の滴下速度は Y/X の値が0.0~0.2以下になるよう調節することが好ましい。しかし、余りに滴下速度を遅くすることは、被膜層の形成に長時間を要することとなるので、実用的には Y/X の値を0.0043以上とすべきである。

この点についてさらに詳述すると、(4)液が主たる金属として錫を含有し、(4)液のpHが0.5~2.0である場合には、両液の温度を20~50°Cに保持し、(4)液の滴下速度 Y/X を0.0043~0.02($\text{g}\cdot\text{金属水酸化物}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$)とすることが好ましく、(4)液が主たる金属として錫を含有し、(4)液のpHが2.0~3.5である場合は、両液の温度を50~80°Cに保持し、(4)液の滴下速度 Y/X を0.02~0.062($\text{g}\cdot\text{金属水酸化物}/$

$m^2 \cdot hr^{-1}$) とすることが好ましい。また、(4)液が主たる金属としてインジウムを含有し、(4)液の pH が 2 ~ 3.5 である場合には、両液の濃度を 2.0 ~ 4.0 g/L に保持し、(4)液の滴下速度 Y/X を 0.0048 ~ 0.01 (g - 金属水酸化物 / $m^2 \cdot hr^{-1}$) とすることが好ましく、(4)液が主たる金属としてインジウムを含有し、(4)液の pH が 3.8 ~ 5.5 の場合は、両液の濃度を 4.0 ~ 8.0 g/L に保持し、(4)液の滴下速度 Y/X を 0.01 ~ 0.062 (g - 金属水酸化物 / $m^2 \cdot hr^{-1}$) とすることが好ましい。

金属水酸化物で被覆された平板状物質は、分散媒から分離され、洗浄、乾燥後、酸化性雰囲気又は不活性ガス雰囲気で焼成されるが、これによつて、金属水酸化物の被覆層は、既述した(4)~(4)の何れかで示される導電性物質の被覆層に転化する。しかし、焼成後の被覆層の厚さが 7.0 μ 未満であると、本発明の方法で得られる素材に所期の導電性を付与することができず、12.0 μ を越えた場合は素材の光透過性が損なわれるので、本発明の方法では焼成後の被覆層の

特開昭60-253112(4)

厚さが 7.0 ~ 12.0 μ 、好ましくは 2.00 ~ 1.000 μ の範囲にあるよう、金属水酸化物を平板状物質上に析出させることを可とする。

ちなみニ、加水分解によつて生成される金属水酸化物は、本発明の方法によれば、大部分が平板状物質上に析出するので、(4)液中に分散している平板状物質の量に応じて、(4)液に対する(4)液の添加量を調節し、加水分解によつて生成される金属水酸化物の量を、平板状物質の表面積 1 m^2 当り 0.009 ~ 0.15 g の範囲とすれば、焼成後の被覆層の厚さを 7.0 ~ 12.0 μ の範囲内におさめることができる。

金属水酸化物によつて所定の厚さに被覆された平板状物質は、前述した通り、分散媒から分離され、典型的には水洗後、乾燥されるが、この乾燥は被覆層に収縮亀裂が発生しないような温和な条件で実施される。被覆層に亀裂が発生すると、最終的に得られる素材の導電性が低下してしまうからである。一般に、温度 110 °C、開気温度 5 °C の空気が流通する乾燥器内に於て

0.18 kg $H_2O / hr \cdot kg$ (無水材料) 以下の減率乾燥速度で乾燥を行なえば、亀裂発生を防止することができる。

金属水酸化物の被覆層を有する平板状物質は、次いで酸化性雰囲気下又は不活性ガス雰囲気下、300 ~ 880 °C の温度で 0.5 ~ 6 時間程度焼成される。焼成時の温度及び時間は平板状物質の種類によつて選択され、平板状物質の耐熱温度以下の温度が採用されることももちろんである。この焼成によつて金属水酸化物は金属酸化物に転化し、さらにドーパント金属の酸化物が主たる金属の酸化物にドープするので、平板状物質の表面に前述した(4)~(4)の何れかで示される導電性物質の被覆層を形成させることができる。

こうして得られる本発明の素材は、齒歯素材 1.0 wt%、電動パラフィン(日本薬局方) 9.0 wt% の混合物を、塗膜の厚さ 6.0 μ で厚さ 3 mm の石英ガラスに塗布した場合に於て、波長 600 nm の光の透過率が 50 % 以上であるという光学的特性を有すると共に、体積固有抵抗率が

2.00 $\Omega \cdot cm$ 以下であるという電気的特性を有している。これに加えて、本発明で得られる素材は合成樹脂や塗料に均一に分散させることも容易である。従つて、本発明の方法で製造される光透過性で導電性の平板状粉末は、透明な合成樹脂フィルムや塗膜に導電性を付与するためのフィラーとして極めて有用である。

実施例 1

予め煮沸処理した長径 1.0 ~ 3.0 μ m、短径 1 ~ 3.0 μ m、厚さ 0.1 ~ 0.3 μ m、比表面積 7 m^2 / g のインド産白雲母 8.0 g を水 1500 cc に分散させ、この分散液に希塩酸を加えて pH 1.6 の雲母分散液を調製した。一方、塩化錫($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) 9.3 g と塩化アンチモン($BiCl_3$) 9.4 g を純塩酸 350 cc に溶解させて塩化物溶液を調製した。

この塩化物溶液を前記の雲母分散液に 1.0 時間かけて徐々に滴下すると共に、アンモニア水を加えて混合液の pH を 1.6 に常時維持し、混合液の温度も常時 50 °C に保持して塩化物の加

水分解を行なつた。

塩化物溶液の滴下終了後、固体物質を分散媒から分離して水洗し、しかる後温度110°C、関係湿度5%の空気が流通する乾燥器内で、固体物質を1~2時間乾燥した。次いでこの固体物質を酸化性雰囲気中650°Cで2時間焼成し、本発明の平板状素材を得た。この素材は10.8 wt%のアンチモンがドープした酸化錫からなる厚さ700μの導電性物質にて、雲母が被覆された状態にあり、その体積固有抵抗率は10Ω·cmであつた。また、この素材1.0wt%と流動ペラフィン(日本薬局方)9.0wt%との混合物を、厚さ3mmの石英ガラスに塗膜の厚さ60μmで重布し、その石英ガラスの光透過率を波長600nmの光で測定したところ、63%であつた。

実施例2

実施例1の白雲母に代えて、0.5%水酸化ナトリウム水溶液で処理した長径40μm、短径1.0~4.0μm、厚さ3μm、比表面積1m²/g

塩化物溶液の滴下終了後、固体物質を分散媒から分離して水洗し、しかる後温度110°C、関係湿度5%の空気が流通する乾燥器内で、固体物質を1~2時間乾燥した。次いでこの固体物質を酸化性雰囲気中650°Cで2時間焼成し、本発明の平板状素材を得た。この素材は8.5wt%のアンチモンと0.3wt%のチルルがドープした酸化錫からなる厚さ約700μの導電性物質にて、雲母が被覆された状態にあり、このものの体積固有抵抗率は6Ω·cmであつた。また、実施例1と同一の測定方法による光透過率は65%であつた。

実施例3

実施例1で用いた白雲母1.0gを水1500ccに分散させ、これに希塩酸を加えてpH4.5の雲母分散液を得た。また、塩化インジウム(InCl3)1.61.1gと塩化錫(SnCl4·5H2O)1.6.3gを濃塩酸500ccに溶解させて塩化物溶液を得た。

この塩化物溶液を前記の雲母分散液に1.5時

特開昭60-253112(5)

のガラス薄片を使用し、塩化物溶液の滴下所要時間を70時間に変更した以外は実施例1と全く同じ方法で本発明の素材を得た。

この素材の被覆層の厚さは約700μであり、体積固有抵抗率は2.0Ω·cmであつた。また、この素材を用いて実施例1と同様な方法により石英ガラスの光透過率を測定したところ、その値は61%であつた。

実施例4

実施例1で用いた白雲母8.0gを水1500ccに分散させ、希塩酸を加えてpH1.3の雲母分散液を得た。また、塩化錫(SnCl4·5H2O)9.3g、塩化アンチモン(SbCl3)7.2g及び塩化チルル(TaCl5)0.3gを濃塩酸250ccに溶解させて塩化物溶液を得た。

この塩化物溶液を前記の雲母分散液に1.0時間かけて徐々に滴下すると共に、アンモニア水を加えて混合液のpHを1.3に常時維持し、混合液の温度も常時50°Cに保持して塩化物の加水分解を行なつた。

間かけて徐々に滴下すると共に、アンモニア水を加えて混合液のpHを4.5に常時維持し、混合液の温度も常時50°Cに保持して塩化物の加水分解を行なつた。

塩化物溶液の滴下終了後、固体物質を分散媒から分離して水洗し、しかる後温度110°C、関係湿度5%の空気が流通する乾燥器内で、固体物質を1~2時間乾燥した。次いでこの固体物質を不活性ガス雰囲気中650°Cで2時間焼成し、本発明の平板状素材を得た。この素材は6.1wt%の錫がドープした酸化インジウムからなる厚さ約650μの導電性物質にて、雲母が被覆された状態にあり、このものの体積固有抵抗率は0.5Ω·cmであつた。また、実施例と同一の測定法による光透過率は68%であつた。

実施例5

実施例1で用いた白雲母8.0gを水1500ccに分散させ、これに希硫酸を加えてpH2.7の雲母分散液を調製した。また、硫酸錫(SnSO4)5.7gと硫酸アンチモン(Sb2(SO4)3)1.1g

特開昭60-253112(6)

を濃硫酸300mlに溶解させて硫酸塩溶液を得た。

この硫酸塩溶液を前記の雲母分散液に10時間かけて徐々に滴下すると共に、アンモニア水を加えて混合液のpHを2.7に常時維持し、混合液の温度も常時60~70°Cに保持して硫酸塩の加水分解を行なつた。

硫酸塩溶液の滴下終了後、固体物質を分散液から分離して水洗し、しかる後温度110°C、開気湿度5%の空気が流通する乾燥器内で、固体物質を12時間乾燥した。次いでこの固体物質を酸化炭素気中650°Cで2時間焼成し、本発明の平板状素材を得た。この素材は10.8%のアンチモンがドープした酸化錫からなる厚さ約700μの導電性物質にし、雲母が被覆された状態にあり、その体積固有抵抗率は2.0Ω·cmであつた。また、実施例1と同一の測定法による光透過率は62%であつた。

特許出願人 い様株化成工業株式会社
代理人 弁理士 月 村 一茂 1名